

**EXERCICE 1 : ( 20 points ).**

L'eau, bien précieuse qui peut se faire rare dans de nombreuses régions, est essentielle dans différents domaines comme par exemple :

- en biologie : l'eau est le principal constituant des tissus animaux et végétaux.
- dans l'industrie : l'eau se prête à des applications nombreuses et variées. (solvant, agent de lavage et de réfrigération, matière première).

Les indications portées sur une bouteille d'eau minérale sont les suivantes :

Minéralisation en mg.L <sup>-1</sup>	
Ions calcium, Ca <sup>2+</sup> : 555	Ions magnésium, Mg <sup>2+</sup> : 110
Ions sodium, Na <sup>+</sup> : 14	Ions hydrogénocarbonate HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 403
résidu sec à 180°C : 1850	
pH = 7,0	

Données :  $pka_1(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$  ;  $pka_2(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$  ; masse molaire de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> : 61 g.mol<sup>-1</sup>

**1.1. L'ion hydrogénocarbonate :**

1.1.1. Ecrire les demi-équations acido-basiques qui sont associées à l'ion hydrogénocarbonate.

1.1.2. Sur un axe gradué en pH, placer les valeurs des pka. Préciser les domaines de prédominance des espèces acides et basiques des couples auxquels appartient l'ion hydrogénocarbonate.

1.1.3. Justifier que l'ion hydrogénocarbonate est l'espèce prédominante dans cette eau minérale.

**1.2. Teneur en ion hydrogénocarbonate :**

On prélève un volume  $V_1 = 20$  mL d'eau minérale auquel est additionnée progressivement une solution d'acide chlorhydrique ayant une concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

1.2.1. La réaction chimique qui se produit, s'écrit :  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (1)

1.2.1.1. Exprimer la constante de réaction K associée à la transformation chimique.

1.2.1.2. Montrer que dans l'état d'équilibre, la valeur particulière du quotient de réaction est  $K = 2,5 \cdot 10^6$ . Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système chimique ?

1.2.2. Sur la courbe (voir annexe page 5/5) sont indiqués les points expérimentaux du dosage, obtenus par suivi pH-métrie.

1.2.2.1. En s'appuyant sur l'équation de la réaction (1), définir l'équivalence lors du dosage des ions hydrogénocarbonate.

1.2.2.2. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence (on indiquera la méthode utilisée).

1.2.2.3. Calculer la concentration en ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale. La comparer avec l'indication portée sur l'étiquette.

1.2.2.4. Le dosage des ions hydrogénocarbonate peut-il être réalisé par colorimétrie en utilisant un indicateur coloré ? Justifier et choisir l'indicateur le plus approprié dans la liste des indicateurs cités dans le tableau.

**Tableau des indicateurs colorés.**

Indicateur coloré	Zone de virage
Vert de bromocrésol	Jaune 3,8 – 5,5 bleu
Bleu de bromothymol	jaune 6,0 – 7,6 bleu
Phénolphthaléine	Incolore 8,2 -10,0 rose

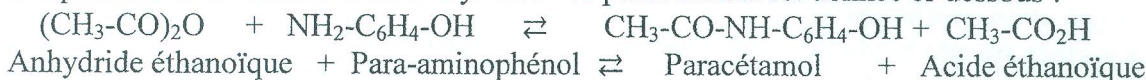
**EXERCICE 2 : ( 20 points ).**

Le paracétamol ou *N*-(4-hydroxyphényl)éthanamide est le principe actif d'une famille de médicaments antipyrétiques (traitement de la fièvre) et analgésiques (traitement de la douleur).

On donne la formule du paracétamol :  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

**2.1. Etude de la synthèse du paracétamol :**

L'équation-bilan de la réaction de synthèse du paracétamol est donnée ci-dessous :



On note K la constante d'équilibre de synthèse à la température T.

Répondre aux questions suivantes. Ne pas justifier.

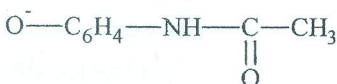
2.1.1. L'expression de K est :  $K = \frac{[\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}]}{[(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}][\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}]}$

2.1.2. La valeur de K diminue si on augmente les concentrations des réactifs dans l'état initial.

2.1.3. La valeur de K est indépendante de la température T.

**2.2. Etude des propriétés acido-basiques du paracétamol :**

Cette partie a pour but d'étudier les propriétés acido-basiques du paracétamol, noté AH, en solution aqueuse. Sa base conjuguée, dont la formule semi-développée est précisée ci-dessous, sera notée A<sup>-</sup>.



La réaction entre le paracétamol AH et l'eau modélise la transformation étudiée.

On dissout un comprimé effervescent de Doliprane 500 dans un verre d'eau de volume V = 100 mL d'eau.

La masse correspondante de paracétamol dissoute est m = 500 mg.

On note S la solution ainsi préparée. A 25 °C, la mesure du pH de la solution S à l'équilibre donne 5,5.

2.2.1. Déterminer, à l'équilibre, la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  en ions oxonium dans la solution S.

2.2.2. Le paracétamol AH réagit avec l'eau. Ecrire l'équation de la réaction modélisant cette réaction.

2.2.3. Déterminer les concentrations  $[\text{A}^-]_{\text{éq}}$  et  $[\text{AH}]_{\text{éq}}$  à l'équilibre sachant que l'eau est en large excès.

Conclure.

2.2.4. Etablir l'expression du pka du couple AH/A<sup>-</sup> en fonction du pH et calculer sa valeur.

2.2.5. Le pH de l'estomac humain varie entre 1,5 (pendant la nuit) et 5 (en début de digestion).

Quelle est l'espèce, AH ou A<sup>-</sup>, qui prédomine dans l'estomac après la prise d'un comprimé de 500 mg ?

Justifier.

**2.3. Etude des propriétés redox d'un précurseur du paracétamol.**

Une méthode pour doser le paracétamol consiste en une hydrolyse du paracétamol, suivie d'un dosage d'oxydoréduction du produit de l'hydrolyse, le para-aminophénol, par les ions Ce<sup>4+</sup>. Lors de la réaction, celui-ci est susceptible d'être oxydé en para-benzoquinone C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> en présence d'ions Ce<sup>4+</sup>.

Sachant que l'oxydation du para-aminophénol NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH en para-benzoquinone C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> produit également des ions ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

2.3.1. Donner la demi-équation d'oxydation correspondante.

2.3.2. Donner la demi-équation de réduction des ions Ce<sup>4+</sup> en ions Ce<sup>3+</sup>.

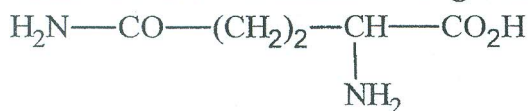
2.3.3. En déduire l'équation-bilan de la réaction entre les ions Ce<sup>4+</sup> et le para-aminophénol.

**EXERCICE 3 : ( 20 points ).**

Les acides α-aminés jouent un rôle fondamental en biochimie comme constituants élémentaires des protéines : ils polymérisent en formant des liaisons peptidiques.

3.1. Pourquoi la glycine H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-COOH ne possède-t-elle pas de carbone asymétrique ?

3.2. On donne ci-dessous la formule de la glutamine :



Ecrire la formule semi-développée de la glutamine, en repérant par un astérisque le carbone asymétrique.  
3.3. Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de la glutamine. Pour les énantiomères, préciser quel est le L et quel est le D.

3.4. On fait réagir la glycine (Gly) sur la glutamine (Glu) pour obtenir le dipeptide Gly-Glu.

3.4.1. Quelle sera la formule semi-développée du dipeptide Gly-Glu ?

3.4.2. Quelles sont les fonctions que l'on doit bloquer sur chaque acide  $\alpha$  - aminé ?

3.4.3. Ecrire les deux équations qui permettent de réaliser leur blocage.

3.4.4. Ecrire l'équation entre les deux acides  $\alpha$ -aminés dont l'une des deux fonctions est bloquée.

3.4.5. Quelle réaction peut-on faire pour débloquer les deux fonctions ?

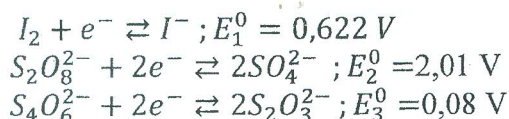
3.4.6. On désire obtenir 100 g du dipeptide Gly-Glu. Quelle masse de glycine et de glutamine faut-il utiliser si le rendement global de la synthèse est de 65 % ?

#### EXERCICE 4 : ( 20 points ).

Dans la cinétique chimique, la constante de vitesse (ou le coefficient de vitesse)  $k$  est une mesure de la vitesse d'une réaction chimique.

On se propose de déterminer la constante  $k$  de vitesse d'une réaction chimique.

On donne les potentiels standards d'oxydoréduction :



On étudie l'action de l'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) sur l'ion peroxodisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ).

Pour cela, on prépare 20 mL d'une solution d'iodure de potassium  $\frac{25}{30} \text{ mol.L}^{-1}$  et on complète à 250 mL.

On obtient une solution  $S_A$ .

On prépare de même 20 mL d'une solution de peroxodisulfate de sodium à  $\frac{25}{60} \text{ mol.L}^{-1}$  et on complète à 250 mL. On obtient une solution  $S_B$ .

A l'instant  $t = 0$ , on mélange les deux solutions  $S_A$  et  $S_B$  pour obtenir un mélange de 500 mL.

Toutes les 5 minutes, on prélève un volume  $V = 20 \text{ mL}$  de ce mélange, on rajoute approximativement 100 mL d'eau et on dose l'iode en solution par un volume  $V_1$  d'une solution de thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ ) de concentration molaire  $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
$V_1(\text{mL})$	0	1,5	2,6	3,7	4,5	6,0	6,8	7,8	8,8	9,7	10,5	11,4	12,4	13,2	13,7

4-1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction des ions iodure sur les ions peroxodisulfate.

4-2 Pourquoi rajoute-t-on environ 100 mL d'eau après chaque prélèvement ?

4-3 Etablir la relation qui lie, à chaque instant,  $[I^-]$  et  $[S_2O_8^{2-}]$ .

4-4 La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à  $I^-$  et aussi d'ordre partiel 1 par rapport à  $S_2O_8^{2-}$  ; c'est à

4-5 dire que la vitesse de la réaction vérifie la loi :  $v = k[I^-][S_2O_8^{2-}]$ .

4-4-1 Quelles sont les unités de la constante  $k$  ?

4.4.2. Montrer alors que  $\frac{1}{[I^-]}$  est une fonction affine du temps, sachant que la vitesse de la réaction vérifie

également la relation :  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[I^-]}{dt}$  ;  $\alpha$  étant le coefficient stœchiométrique de  $I^-$  dans l'équation-bilan de la réaction.

4.5. Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage de l'iode par l'ion thiosulfate.

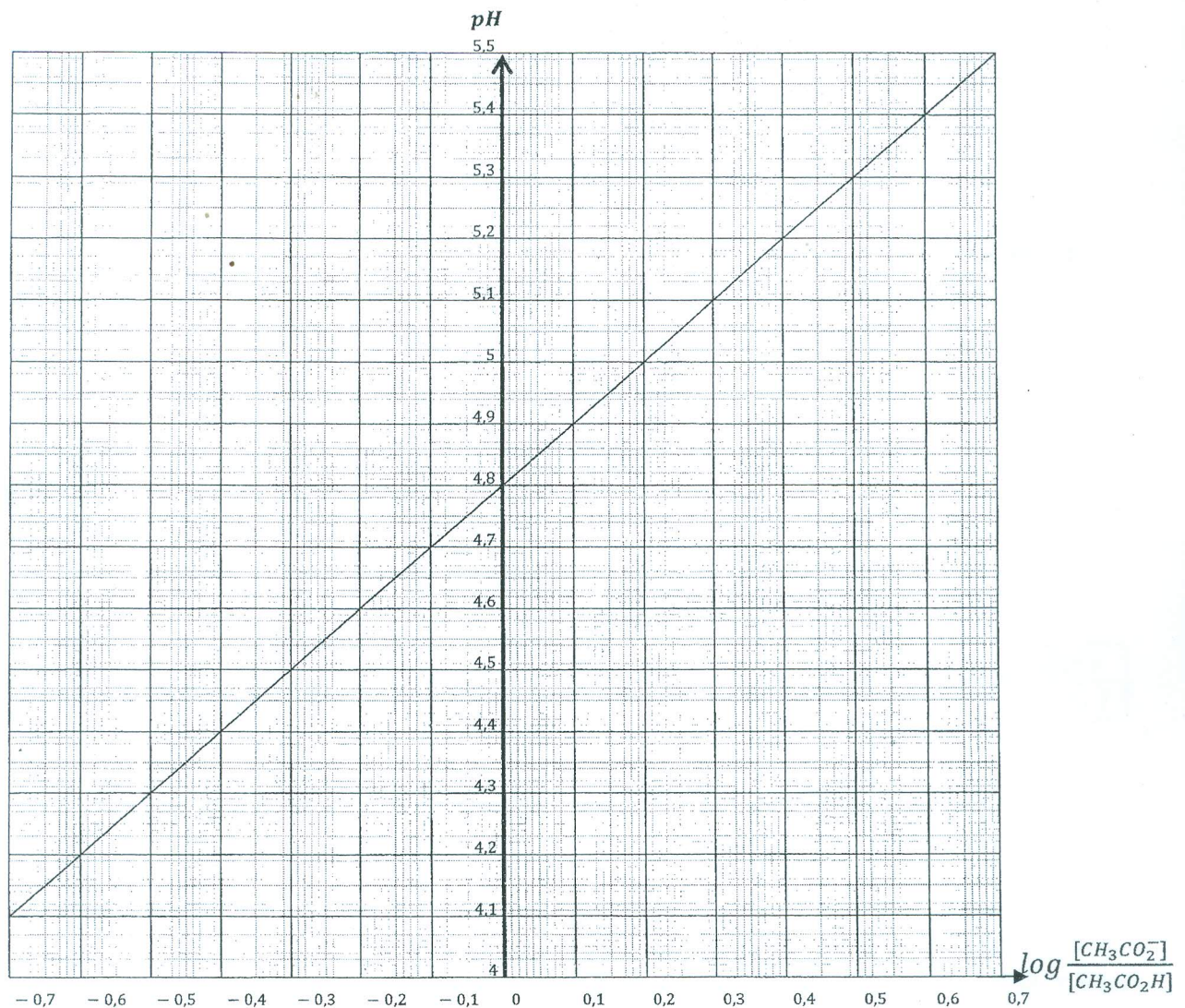
4.6. Etablir une formule reliant  $[I^-]$  au volume  $V_1$  exprimé en mL versé de thiosulfate pour doser l'iode.

4.7. Reproduire le tableau sur votre copie et le compléter en faisant figurer une troisième ligne avec  $[I^-]$  et une quatrième ligne avec  $\frac{1}{[I^-]}$ .

4.8. Tracer alors la courbe  $\frac{1}{[I^-]} = f(t)$ . En déduire la constante de vitesse  $k$ . On exprimera cette constante de vitesse avec les unités de concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) et l'unité de temps (la seconde).

**EXERCICE 5 : ( 20 points ).**

On réalise différentes solutions en mélangeant à chaque opération une solution aqueuse d'acide acétique (acide éthanoïque) de volume  $v_A$  et une solution aqueuse d'acétate de sodium (éthanoate de sodium) de volume  $v_B$ . Les deux solutions utilisées pour ces mélanges ont la même concentration molaire  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les valeurs des pH de ces solutions, pour différents volumes  $v_A$  et  $v_B$ , ont permis de tracer la courbe  $\text{pH} = \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$  (représentée ci-dessous).



5.1. On considère que les ions éthanoate sont introduits par la solution d'éthanoate de sodium et que l'acide n'est pas ionisé. Etablir une relation entre le rapport  $\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$  et les volumes  $v_B$  et  $v_A$ .

5.2. Déterminer l'équation de la courbe obtenue.

- 5.3. En déduire la valeur du  $pK_a$  du couple  $H_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ . Justifier votre réponse.
- 5.4. Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques en solution pour  $pH = 5$ .

Annexe : à rendre avec la copie

